

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-204250
(P2000-204250A)

(43) 公開日 平成12年7月25日 (2000.7.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	C 2 H 0 9 0
G 0 2 F 1/1337	5 2 5	G 0 2 F 1/1337	5 2 5 4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平11-130492

(22) 出願日 平成11年5月11日 (1999.5.11)

(31) 優先権主張番号 特願平10-321616

(32) 優先日 平成10年11月12日 (1998.11.12)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 保田 慶友

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72) 発明者 江口 和博

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(74) 代理人 100080609

弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向剤および液晶表示素子

(57) 【要約】

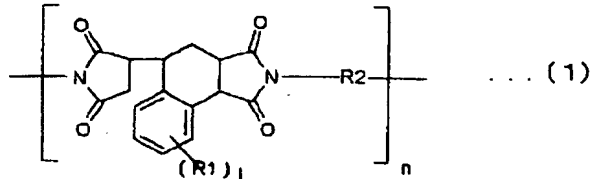
【課題】 噴出安定性、液晶配向膜の性能安定性および
インクジェット装置に対する安定性に優れた液晶配向剤
を提供すること。

【解決手段】 第1のポリイミドブロックと第2のポリ
アミック酸ブロックとを分子中に含有してなるブロック
共重合体を含有してなる液晶配向剤。

【特許請求の範囲】

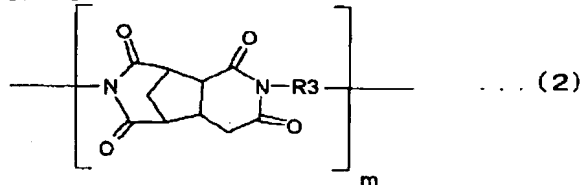
【請求項 1】 第 1 のポリイミドブロックと第 2 のポリアミミック酸ブロックとを分子中に含有してなるブロック共重合体であって、前記第 1 のポリイミドブロックは、下記式 (1)

【化 1】



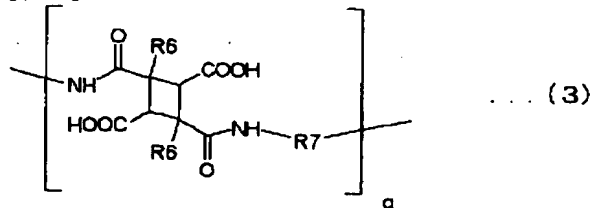
ここで、 R^1 は水素原子またはアルキル基を示し、 R^2 は 2 価の有機基を示し、 l は 1 ~ 4 の整数を示しそして n は繰り返し単位数を示しそして正の数である、で表される繰り返し単位および下記式 (2)

【化 2】



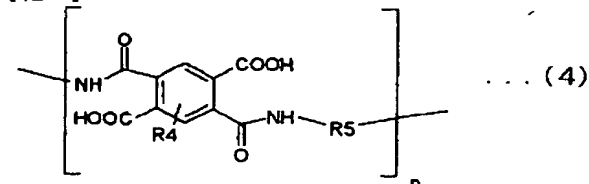
ここで、 R^3 は 2 価の有機基でありそして m は繰り返し単位数を示しそして正の数である、で表される繰り返し単位よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の繰り返し単位を含有してなり、そして前記第 2 のポリアミミック酸ブロックは、下記式 (3)

【化 3】



ここで、 R^6 は水素原子またはアルキル基を示し、 R^7 は 2 価の有機基を示しそして q は繰り返し単位数を示しそして正の数である、で表される繰り返し単位および下記式 (4)

【化 4】



ここで、 R^4 は水素原子またはアルキル基を示し、 R^5 は 2 価の有機基を示しそして p は繰り返し単位を示しそして正の数である、で表される繰り返し単位よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の繰り返し単位を含有してな

るブロック共重合体を含有することを特徴とする液晶配向剤。

【請求項 2】 請求項 1 記載の液晶配向剤を用いて得られる液晶配向膜を有することを特徴とする液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、液晶配向膜の形成剤として好適な液晶配向剤およびそれを用いた液晶表示素子に関する。更に詳しくは、本発明は、特定構造のブロック共重合体を含有することにより、インクジェット印刷法により基板に塗布する際に優れた塗布安定性、膜厚均一性を示す液晶配向剤およびそれを用いた液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 現在、液晶表示素子としては、透明導電膜が設けられている基板の当該表面にポリイミドなどからなる液晶配向膜を形成して液晶表示素子用の基板とし、その 2 枚を対向配置してその間隙内に例えば正の誘電異方性を有するネマチック型液晶の層を形成してサンドイッチ構造のセルとし、当該液晶分子の長軸が一方の基板から他方の基板に向かって連続的に 90 度捻れるようにした、いわゆる TN (Twisted Nematic) 型液晶セルを有する TN 型液晶表示素子が知られている。この TN 型液晶表示素子を TFT 駆動により動作させたいわゆる TFT 液晶パネルが従来のブラウン管モニターにかわって広く普及しつつある。この液晶素子において液晶の配向を制御しているのが液晶配向膜である。液晶配向膜は、ポリイミドの前駆体であるポリアミミック酸溶液や、溶剤に可溶なポリイミド溶液を、フレキソ印刷法により基板に塗布・焼成し、成膜している。

【0003】 しかし、最近、フレキソ印刷法では基板に依じて印刷版を取り替えないといけないなど、印刷版のメンテナンスの煩雑さが問題視されてきていることから、インクジェット印刷法が注目されている。インクジェット法では、印刷版のメンテナンスフリー、印刷のパターン設定が自由なこと、液晶配向剤溶液が少量でよいなどのメリットがあり、液晶パネルのコストダウン、歩留まり改善が期待されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 インクジェット印刷法は、上述のようなメリットはあるが、これに適した液晶配向剤は未だ提案されておらず、従来のポリイミド、ポリアミミック酸においては、使用される溶剤によるインクジェット印刷機の損傷、ポリイミド、ポリアミミック酸溶液の粘度特性などの観点から、安定した印刷状態が保持できないという問題点があった。

【0005】 (1) インクジェット印刷法においては、微細なノズルから液晶配向剤を高速で噴出させる必要があり、液晶配向剤の粘度特性が重要なファクターとな

る。すなわち、溶液に強い外力がかかったときの抵抗が少なく流動性に優れること。また、ノズル部材には一部有機材料が用いられている場合があり、液晶配向剤が、この有機材料を犯さないことも重要で、従来より液晶配向剤の溶剤として用いられてきたN-メチルピロリドンなど溶解性の強い溶剤含量を少なくする必要がある。このような観点から、各種溶剤に対する溶解性の高いポリアミック酸系材料が適していると考えられる。

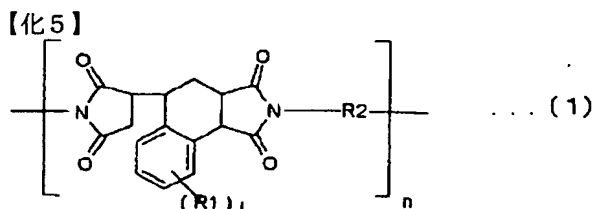
【0006】(2) 他方、液晶配向膜としての要求性能は、ますます高度になってきており、高電圧保持率、高プレチルト角、低残留DCなど単一材料ではトレードオフとなる要求レベルとなっている。これら、トレードオフを解消する手段として、低残留DCに勝るポリアミック酸と高電圧保持率、高プレチルト角に勝るポリイミドを混合する技術が知られている。

【0007】上記(1)、(2)の状況から、流動性、溶解性に優れるポリアミック酸とポリイミド複合体が、インクジェット印刷用として好適であることが予想される。しかし、本発明者の研究によって、単にポリアミック酸とポリイミドを混合したのでは、インクジェット印刷時のシェアや熱によって両者が分離して、噴出安定性、液晶配向膜としての性能安定性を欠く原因となることが明らかとされた。そこで、本発明では、特定の構造を含有するポリアミック酸とポリイミドをブロック共重合という手法を用いて複合化させることにより、噴出安定性、液晶配向膜の性能安定性、インクジェット装置に対する安定性に優れた液晶配向剤の製造に成功した。

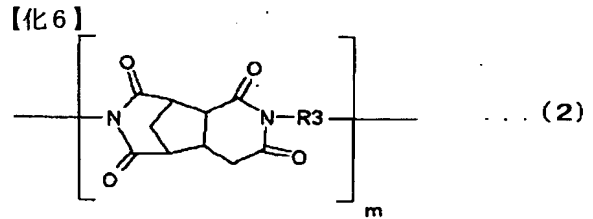
【0008】すなわち、本発明の目的は新規な液晶配向剤およびそれを用いた液晶表示素子を提供することにある。本発明の他の目的は、ポリアミック酸ブロックとポリイミドブロックからなるブロック共重合体を含有してなる液晶配向剤およびそれを用いた液晶表示素子を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、噴出安定性、液晶配向膜の性能安定性およびインクジェット装置に対する安定性に優れた液晶配向剤およびそれを用いた液晶表示素子を提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

【0009】

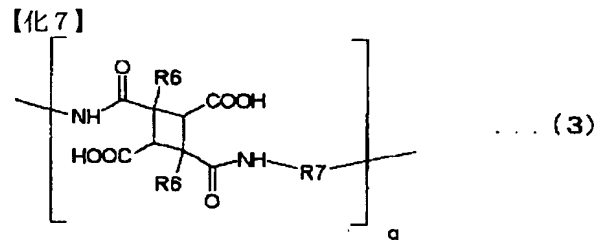
【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1のポリイミドブロックと第2のポリアミック酸ブロックとを分子中に含有してなるブロック共重合体であって、前記第1のポリイミドブロックは、下記式(1)



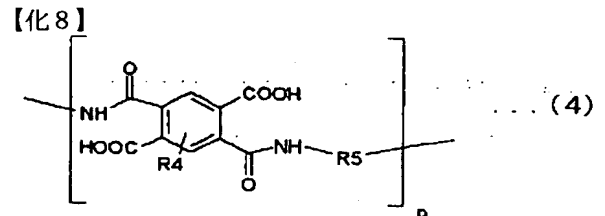
ここで、 R^1 は水素原子またはアルキル基を示し、 R^2 は2価の有機基を示し、1は1~4の整数を示しそしてnは繰り返し単位数を示しそして正の数である、で表される繰り返し単位および下記式(2)



ここで、 R^3 は2価の有機基でありそしてmは繰り返し単位数を示しそして正の数である、で表される繰り返し単位よりなる群から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を含有してなり、そして前記第2のポリアミック酸ブロックは、下記式(3)



ここで、 R^6 は水素原子またはアルキル基を示し、 R^7 は2価の有機基を示しそしてqは繰り返し単位数を示しそして正の数である、で表される繰り返し単位および下記式(4)



ここで、 R^4 は水素原子またはアルキル基を示し、 R^5 は2価の有機基を示しそしてpは繰り返し単位を示しそして正の数である、で表される繰り返し単位よりなる群から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を含有してなるブロック共重合体を含有することを特徴とする液晶配向剤によって達成される。

【0010】以下、本発明について具体的に説明する。本発明の液晶配向剤は、前記式(1)および/または式(2)で示される繰り返し単位を有する第1のポリイミドブロックと、これと結合した前記式(3)および/または式(4)で示される繰り返し単位を有する第2のポリアミック酸ブロックからなるブロック共重合体を含有してなる。

【0011】前記式(1)において、 R^1 は水素原子またはアルキル基である。アルキル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、好ましくは炭素数1~30の

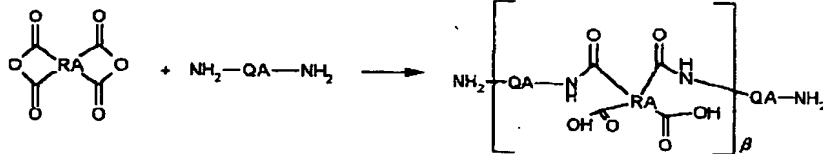
アルキル基が挙げられる。また、 R^2 は2価の有機基であり、好ましくは2価の脂環式基または2価の芳香族基である。2価の脂環式基または2価の芳香族基としては、例えば後述する脂環式ジアミンまたは芳香族ジアミンからアミノ基を除いた2価の残基を挙げることもできる。繰返し単位数nは、好ましくは通常3～2,000であり、より好ましくは3～100である。

【0012】前記式(2)において、 R^1 は2価の有機基であり、好ましくは2価の脂環式基または2価の芳香族基である。これらの具体例としては、上記 R^2 のそれと同じものを挙げることができる。繰返し単位数 m は好ましくは3~2,000であり、より好ましくは3~100である。

【0013】また、前記式(3)において、 R^6 は水素原子またはアルキル基である。アルキル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、好ましくは炭素数1〜30のアルキル基を挙げることができる。 R^7 は2価の有機基であり、好ましくは2価の脂環式基または2価の芳香族基である。2価の脂環式基または2価の芳香族基としては、例えば後述する脂環式ジアミンまたは芳香族ジアミンからアミノ基を除いた2価の残基を挙げることができる。繰返し単位数 q は、好ましくは2〜1,000であり、より好ましくは2〜100である。

【0014】さらに式(4)において、R'は水素原子またはアルキル基である。アルキル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、好ましくは炭素数1~30のアルキル基を挙げることができる。

【0015】R⁵は2価の有機基であり、好ましくは2価の脂環式基または2価の芳香族基である。これらの具体例としては、上記R⁷のそれと同じものを挙げることができる。繰返し単位数pは好ましくは2～1,000であり、より好ましくは2～100である。



【0020】工程B：この工程Bにおいては、下記反応式2に示すように、有機基RBを有するテトラカルボン酸類と、有機基QBを有するジアミンとを反応させる。用いられるジアミンのモル数に対し、テトラカルボン酸を、そのモル数が例えば1.001～2倍となるよう、当モル量を超えた過剰量で用いることにより、分子

* 【0016】さらに、ブロック共重合体中の第1のポリイミドブロックの重量比 (ρ_1) と第2のポリアミック酸ブロックの重量比 (ρ_2) は、 $\rho_1 < \rho_2$ であることが好ましく、 $\rho_1 > \rho_2$ では高シェアでの粘度が過大でインクジェット塗布に適さず、通常フレキシ印刷法においてもレベリング性が悪く膜厚均一性に劣る場合がある。

【0017】＜ブロック共重合体の製造方法＞次に、本発明のブロック共重合体の製造方法について説明する。本発明のブロック共重合体は、①分子末端にアミノ基を有するポリアミク酸プレポリマー（A）を調製するための「工程A」、②分子末端にテトラカルボン酸類に由来する反応性基を有するポリイミドプレポリマー（B）を調製するための「工程B」および前記ポリアミク酸プレポリマー（A）と前記ポリイミドプレポリマー

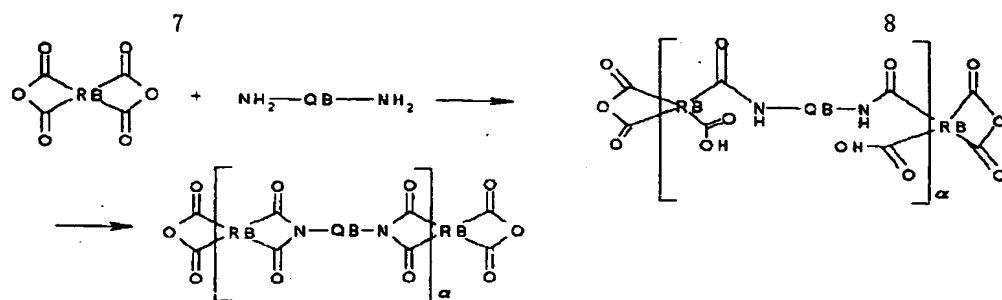
(B)とを反応させる「工程C」を実行することにより製造することができる。また、テトラカルボン酸末端のポリアミミック酸プレポリマーと、アミノ基末端のポリイミドプレポリマーより、本発明のブロック共重合体を得ることも可能であるが、プレポリマーの繰返し単位数が経時変化しやすいことから、工程A、B、Cの方法が好ましい。以下工程A、B、Cを例に説明する。

【0018】工程A：この工程Aにおいては、下記反応式1に示すように、有機基RAを有するテトラカルボン酸類と、有機基QAを有するジアミンとを反応させる。用いられるテトラカルボン酸のモル数に対し、ジアミンを、そのモル数が例えば1.001～2倍となるよう、当モル量を超えた過剰量で用いることにより、分子末端にアミノ基を有する、繰返し単位数βのポリアミク酸プレポリマー（A）を調製する。

【0019】
【化9】

末端にテトラカルボン酸類に由来する反応性基を有するポリアミク酸を調製する。次いで、後述するイミド化処理を行って、繰り返し単位数 α のポリイミドプレポリマー（B）を得る。

【0021】
【化10】

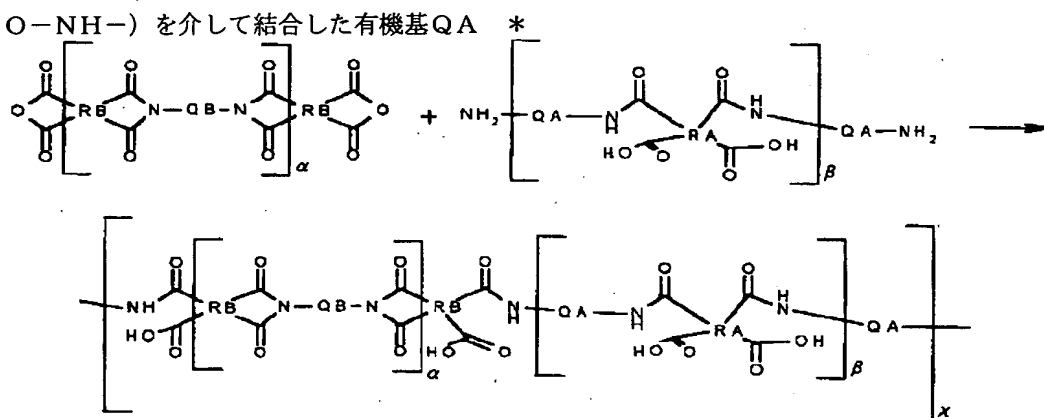


【0022】工程C：この工程Cにおいては、工程Aで得られたポリアミック酸プレポリマー（A）の末端アミノ基と、工程Bで得られたポリイミドプレポリマー（B）の末端のテトラカルボン酸に由来する反応性基とを工程Aまたは工程Bと同様に反応させることにより、反応式3で示されるように、核原子団RAに2価の結合基（-CO-NH-）を介して結合した有機基QA

*との結合体を繰り返し単位とするポリアミック酸ブロック（A）と、同様の核原子団RBと有機基QBとの結合体を繰り返し単位とするポリイミドブロック（B）とが結合されてなるブロック共重合体を製造する。

【0023】

【化11】



【0024】また、工程Cにおいては、次の方法で、得られるブロック共重合体を分子量が調節された末端修飾型のブロック共重合体とすることもできる。この末端修飾型のブロック共重合体は、塗布特性などの改善に利用することができる。このような末端修飾型のものは、工程Cの反応系に、酸一無水物、モノアミン化合物、モノイソシアネート化合物などを添加することにより合成することができる。ここで、酸一無水物としては、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、無水イタコン酸、n-デシルサクシニク酸無水物、n-ドデシルサクシニク酸無水物、n-テトラデシルサクシニク酸無水物、n-ヘキサデシルサクシニク酸無水物などを挙げることができる。また、モノアミン化合物としては、例えばアニリン、シクロヘキシルアミン、n-ブチルアミン、n-ペンチルアミン、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、n-ウンデシルアミン、n-ドデシルアミン、n-トリデシルアミン、n-テトラデシルアミン、n-ペンタデシルアミン、n-ヘキサデシルアミン、n-ヘプタデシルアミン、n-オクタデシルアミン、n-エイコシルアミン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピル

トリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、p-[N-(2-アミノエチル)アミノメチル]フェネチルトリメトキシシラン、N,N-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N-3-トリメトキシシリルプロピル-m-フェニレンジアミンなどを挙げることができる。また、モノイソシアネート化合物としては、例えばフェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネート、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシランなどを挙げることができる。

【0025】工程Aまたは工程Bにおいて用いるテトラカルボン酸、ジアミンとしては、以下に例示する化合物の中から複数の化合物を併用して用いることが可能である。なお、工程Aまたは工程Bと同様にして製造されたポリアミック酸プレポリマーおよび/またはポリイミドプレポリマーの1種またはそれ以上を、工程Cにおいて反応させることにより、または工程Cと同様にして反応させることにより、3種以上のブロックが含まれてなるブロック共重合体を製造することもできる。

【0026】工程Aで用いられるテトラカルボン酸二無

水物の具体例としては、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物から選ばれる少なくとも1種を好ましく用いることができる。

【0027】また、工程Bで用いられるテトラカルボン酸二無水物の具体例としては、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト [1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-メチル-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト [1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-エチル-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト [1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-7-メチル-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト [1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-7-エチル-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト [1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト [1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-エチル-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト [1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5, 8-ジメチル-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト [1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物から選ばれる少なくとも1種を好ましく用いることができる。また、工程Aおよび工程Bにおいては、本発明の特徴を損なわない範囲、好ましくは全テトラカルボン酸二無水物の20モル%以下の使用量でこれらの酸二無水物と後述のテトラカルボン酸二無水物を併用して用いることができる。

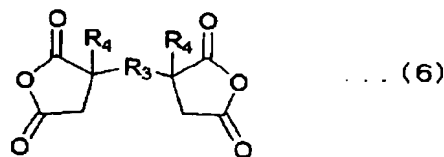
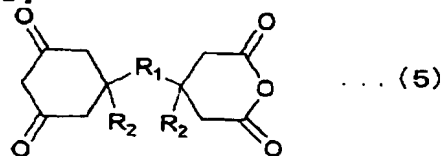
【0028】工程Aおよび/または工程Bにおいて併用して用いられるテトラカルボン酸二無水物としては、以下に例示する脂環式テトラカルボン酸二無水物および芳香族テトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。また、工程Aにおいて、工程Bで用いられるものとして例示されたテトラカルボン酸二無水物を、工程Bにおいて、工程Aで用いられるものとして例示されたテトラカルボン酸二無水物を、それぞれ20モル%以下の使用量で用いてもよい。

【0029】脂環式テトラカルボン酸二無水物として

は、例えば、1, 3-ジクロロ-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、3, 5, 6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフル) -3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、ビシクロ [2, 2, 2] -オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、下記式 (5)、(6) で表される化合物などが挙げられる。

【0030】

【化12】



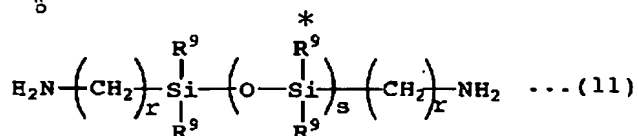
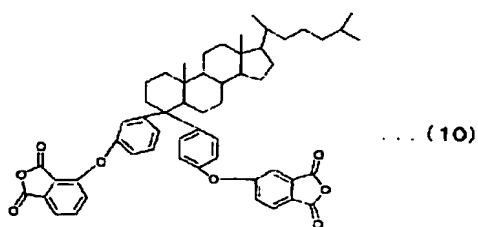
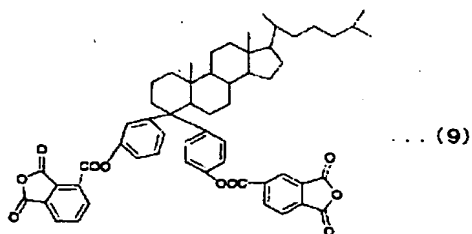
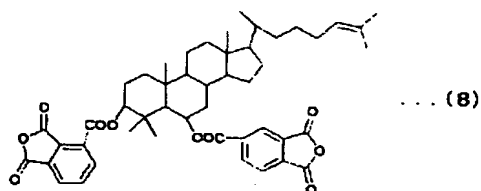
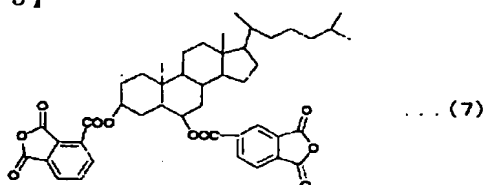
(式中、R₁ および R₃ は芳香族を有する2価の有機基を示し、R₂ および R₄ は水素原子またはアルキル基を示し、複数存在する R₂ および R₄ は、それぞれ同一でも異なってもよい)

【0031】芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルスルホン二無水物、4, 4'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス (フタル酸) フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス (トリフェニルフタル酸) 二無水物、m-フェニレン-ビス (トリ

フェニルフタル酸) 二無水物、ビス (トリフェニルフタル酸) -4, 4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス (トリフェニルフタル酸) -4, 4'-ジフェニルメタン二無水物、エチレングリコール-ビス (アンヒドロトリメリテート)、プロピレングリコール-ビス (アンヒドロトリメリテート)、1, 4-ブタンジオール-ビス (アンヒドロトリメリテート)、1, 6-ヘキサンジオール-ビス (アンヒドロトリメリテート)、1, 8-オクタンジオール-ビス (アンヒドロトリメリテート)、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン-ビス (アンヒドロトリメリテート)、下記式 (7) ~ (10) で表される化合物などが挙げられる。

【0032】

【化13】



(式中、 R^9 は炭素数1~12の炭化水素基を示し、複数存在する R^9 は、それぞれ同一でも異なってもよく、 r は1~3の整数であり、 s は1~20の整数である。)

* 【0033】 工程Aおよび/または工程Bにおいて用いられるジアミン化合物としては、脂肪族ジアミン化合物、芳香族ジアミン化合物などを挙げることができる。脂肪族ジアミン化合物としては、例えば、1, 1-メタキシレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノヘプタメチレンジアミンなどの脂肪族ジアミン；
10 1, 4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4, 7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ [6. 2. 1. 0^{2,7}] -ウンデシレンジメチルジアミン、4, 4'-メチレンビス (シクロヘキシルアミン)、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、2, 5-ビス (アミノメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、2, 6-ビス (アミノメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンなどの脂環式ジアミン；下記式 (11) で表されるジアミノオルガノシロキサンなどが
20 挙げられる。

【0034】

【化14】

30

40

【0035】 芳香族ジアミン化合物としては、*p*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィ

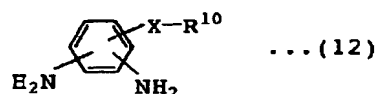
50

ド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,5-ジアミノ安息香酸、1-ヘキサデカノキシ-2,4-ジアミノベンゼン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノベンズアニリド、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,5-ジアミノナフタレン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)-10-ヒドロアントラセン、2,7-ジアミノフルオレン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4,4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、2,2',5,5'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジクロロ-4,4'-ジアミノ-5,5'-ジメトキシビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジカルボキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン、2,2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4,4'-ビス[(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]オクタフルオロビフェニルなどの芳香族ジアミン；2,3-ジアミノピリジン、2,6-ジアミノピリジン、3,4-ジアミノピリジン、2,4-ジアミノピリミジン、5,6-ジアミノ-2,3-ジシアノピラジン、5,6-ジアミノ-2,4-ジヒドロキシピリミジン、2,4-ジアミノ-6-ジメチルアミノ-1,3,5-トリアジン、1,4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、2,4-ジアミノ-6-イソプロポキシ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-メトキシ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-フェニル-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-メチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジン、4,6-ジア

ミノ-2-ビニル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-5-フェニルチアゾール、2,6-ジアミノプリン、5,6-ジアミノ-1,3-ジメチルウラシル、3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール、6,9-ジアミノ-2-エトキシアクリジンラクテート、3,8-ジアミノ-6-フェニルフェナントリジン、1,4-ジアミノピペラジン、3,6-ジアミノアクリジン、ビス(4-アミノフェニル)フェニルアミンおよび下記式(12)~(13)で表される化合物などの、分子内に2つの1級アミノ基および該1級アミノ基以外の窒素原子を有するジアミン；

【0036】

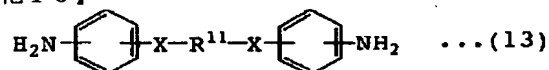
【化15】



(式中、R¹⁰は、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピペリジンおよびピペラジンから選ばれる窒素原子を含む環構造を有する1価の有機基を示し、Xは2価の有機基を示す。)

【0037】

【化16】

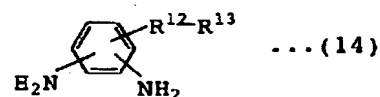


(式中、R¹¹は、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピペリジンおよびピペラジンから選ばれる窒素原子を含む環構造を有する2価の有機基を示し、Xは2価の有機基を示し、複数存在するXは、同一でも異なってもよい。)

【0038】下記式(14)で表されるモノ置換フェニレンジアミン類；

【0039】

【化17】



(式中、R¹²は、-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-および-CO-から選ばれる2価の有機基を示し、R¹³は、ステロイド骨格、トリフルオロメチル基およびフルオロ基から選ばれる基を有する1価の有機基または炭素数6~30のアルキル基を示す。)

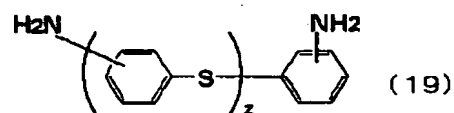
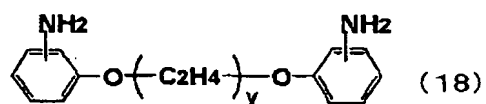
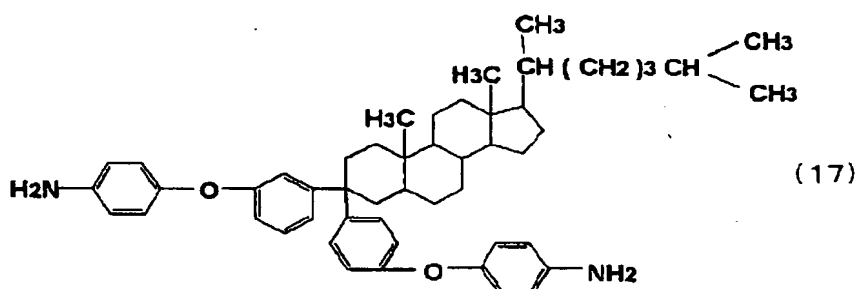
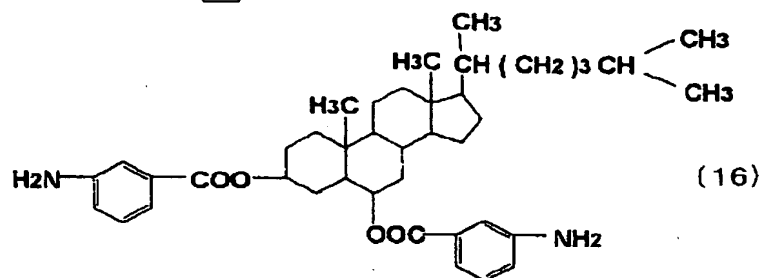
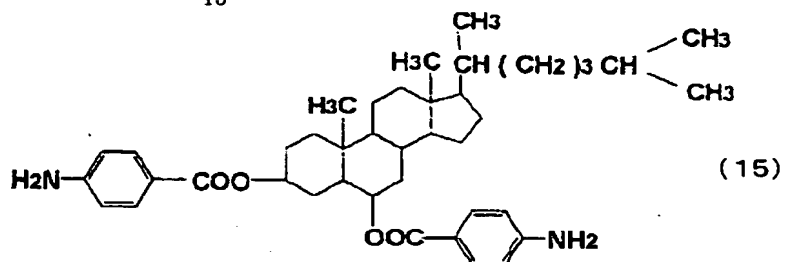
【0040】下記式(15)~(27)で表される化合物などを挙げることができる。これらのジアミン化合物は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0041】

【化18】

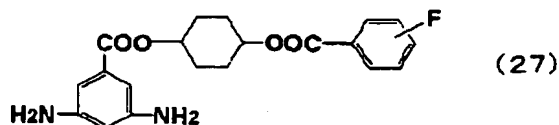
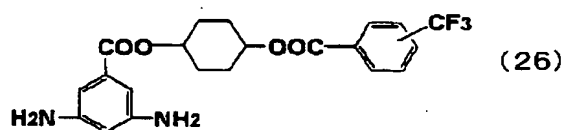
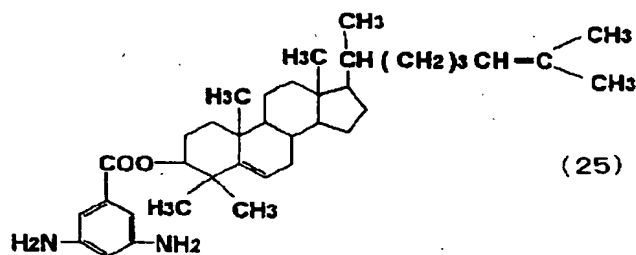
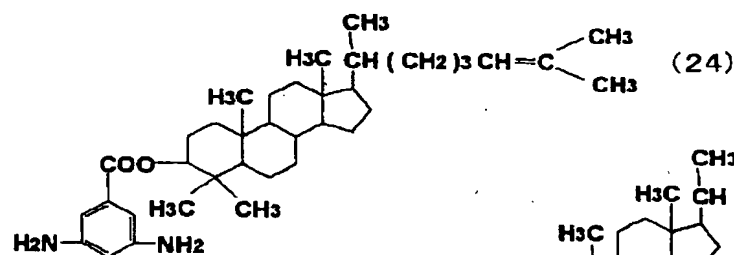
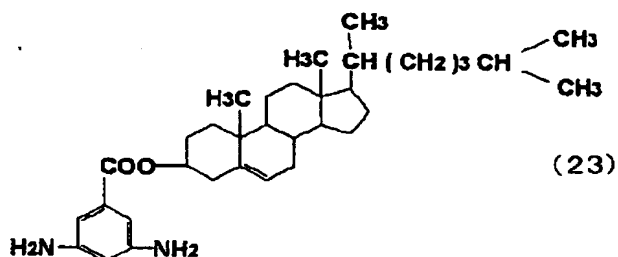
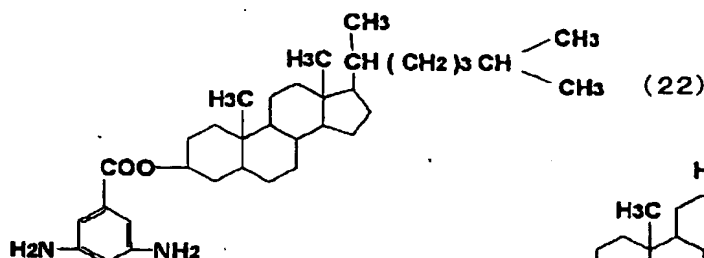
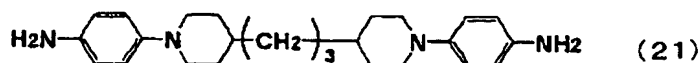
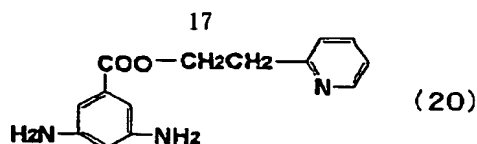
15

16



(式中、 y は2～12の整数であり、 z は1～5の整数である。)

【0042】
【化19】



【0043】これらのうち、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、1-ヘキサデカノキシ-2,4-ジアミノベンゼン、テトラヒドロジシクロペンタジエレンジアミン、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6.2.1.0²⁷]-ウンデシレンジメチレンジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、2,5-ビス(アミノメチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン、2,6-ビス(アミノメチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジ

40 アミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,5-ジアミノ安息香酸、2,2-ビス(4-アミノフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)-

10-ヒドロアントラセン、2,7-ジアミノフルオレン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン、1,1-メタキシリレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4,4'-ジアミノヘプタメチレンジアミン、上記式(15)~(27)で表される化合物が好ましい。これらのジアミンは、単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0044】工程A、工程Bおよび工程Cにおける反応は、有機溶媒中において、好ましくは0~200℃、より好ましくは0~100℃の温度条件下で行われる。この反応に用いる有機溶媒としては、生成するポリアミック酸を溶解し得るものであれば特に制限はなく、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミドなどの非プロトン系極性溶媒；m-クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を挙げることができる。有機溶媒の使用量は、テトラカルボン酸類およびジアミンの総量が、反応溶液の全量に対して0.1~30重量%の割合となるような量であることが好ましい。この有機溶媒には、貧溶媒であるアルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類を、生成するポリアミック酸プレポリマーが析出しない程度の割合で併用することができる。かかる貧溶媒としては、例えばエチルアルコール、シクロヘキサノール、プロピレングリコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、マロン酸ジエチル、ジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールプロピルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、テトラヒドロフラン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレンなどを挙げることができる。

【0045】工程Bにおけるイミド化反応は、反応式2における中間生成物(ポリアミック酸)を有機溶媒に溶解し、この溶液中に脱水剤および脱水閉環触媒を添加し必要に応じて加熱する方法により行われる。また、工程Bにおいて脱水閉環反応条件を選択することにより、部分的に脱水閉環反応したポリイミドも好適に用いることができる。脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物を用いることができる。脱水剤の使用量は、ポリアミック酸の

繰り返し単位1モルに対して0.01~20モルとするのが好ましい。また、脱水閉環触媒としては、例えばピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミンなどの3級アミンを用いることができる。しかし、これらに限定されるものではない。脱水閉環触媒の使用量は、使用する脱水剤1モルに対して0.01~10モルとするのが好ましい。なお、脱水閉環反応に用いられる有機溶媒としては、先に例示した有機溶媒を挙げることができる。そして、脱水閉環反応の反応温度は、通常0~180℃、好ましくは10~150℃とされる。

【0046】而して、これらのブロック共重合体は、互いに構造が異なる2種または3種以上の複数の種類のポリイミド系ブロック、ポリアミック酸系ブロックが結合されたものであるから、基本的にポリアミック酸またはポリイミドとしての本来的な特性を有すると共に、各ブロックに係るポリアミック酸またはポリイミドのホモポリマーの有する複数の種類の特性を備えたものとなる。すなわち、例えば第1のポリイミド成分と第2のポリアミック酸成分とが各々ブロックとして分子中に共存することにより、当該第1のブロックを構成するポリイミドのホモポリマーの有する第1の特性と、第2のブロックを構成するポリアミック酸のホモポリマーの有する第2の特性と、を同時に有するものとなる。あるいは当該ブロック共重合体の特性は、或るブロックを構成するポリイミドのホモポリマーの特性が、他のブロックを構成するポリアミック酸のホモポリマーの特性によって変性された状態のものとなる、ということができる。

【0047】このような特性は、第1のポリイミドと第2のポリアミック酸との単なる混合物によっては得ることのできないものであり、また、第1のポリイミドと第2のポリアミック酸を得るために用いられるすべてのテトラカルボン酸類とジアミンとを、例えば一括的に反応させた場合にも得ることのできないものである。すなわち、本発明のブロック共重合体は、通常的手段では同時に得ることの困難な、複数の良好な特性を共に有する共重合体であるということができる。

【0048】本発明のブロック共重合体の特性は、それを構成する各ブロックにおける繰り返し単位の構造の如何と、その繰り返し単位数またはその割合とによって定まる。従って、それらのファクターを制御することにより、最終的に得られるポリイミド系ブロック共重合体の特性を制御することが可能である。

【0049】すなわち、各ブロックの生成に供されるテトラカルボン酸、ジアミンの種類を選択し、またその使用量または使用割合を調整することにより、得られるブロック共重合体を構成すべきブロックの数、各々の種類およびそれらの割合を制御すれば、これにより、最終的に得られるブロック共重合体の特性を制御することが可能である。

【0050】<液晶配向剤>次に、上記ブロック共重合

10

20

30

40

50

体を用いた液晶配向剤について説明する。本発明の液晶配向剤におけるブロック重合体の含有割合は、粘性、揮発性などを考慮して選択されるが、好ましくは液晶配向剤全体に対して 0.1~20 重量%、さらに好ましくは 1~10 重量%の範囲とされる。すなわち、重合体溶液からなる液晶配向剤は、印刷法、スピンコート法などにより基板表面に塗布され、次いでこれを乾燥することにより、配向膜材料である被膜が形成されるが、重合体の含有割合が 0.1 重量%未満である場合には、この被膜の膜厚が過少となって良好な液晶配向膜を得ることができない場合があり、20 重量%を越える場合には、被膜の膜厚が過大となって良好な液晶配向膜を得難く、また、液晶配向剤の粘度が増大して塗布特性に劣るものとなる場合がある。

【0051】なお、本発明で用いられる液晶配向剤は、特定構造のブロック共重合体を含むことを特徴とするが、本発明の効果を損なわない範囲で、他の構造のポリアミク酸および/またはポリイミドを混合して用いることもできる。

【0052】重合体を溶解させる有機溶媒としては、重合体を溶解できるものであれば特に制限されるものではなく、例えばポリアミク酸の合成反応や脱水閉環反応に用いられるものとして例示した溶媒を挙げることができる。また、ポリアミク酸の合成反応の際に併用することができるものとして例示した貧溶媒も適宜選択して併用することができる。なお、本発明の液晶配向剤をインクジェット法によって塗布する場合は、装置部材の損傷を抑える観点から、N-メチルピロリドンの含有量を、全溶媒量の 20 重量%以下とすることが望ましい。

【0053】本発明に用いられる液晶配向剤は、重合体と塗布される基板表面との接着性を更に向上させる観点から、官能性シラン含有化合物やエポキシ化合物が配合されていてもよい。このような官能性シラン含有化合物としては、例えば 3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミ

ノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどを挙げることができる。

【0054】また、エポキシ基含有化合物としては、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2,2-ジブromoネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,3,5,6-テトラグリシジル-2,4-ヘキサンジオール、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3-(N-アリル-N-グリシジル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(N,N-ジグリシジル)アミノプロピルトリメトキシシランなどを好ましいものとして挙げることができる。これらのうち、分子内に、3級窒素原子を有する化合物が好ましい。これらの化合物の配合割合は、重合体 100 重量部に対して、通常、40 重量部以下、好ましくは 0.1~30 重量部である。

【0055】<液晶表示素子>本発明における液晶配向剤を用いて得られる本発明の液晶表示素子は、例えば次の方法によって製造することができる。

【0056】(1) パターニングされた透明導電膜が設けられた基板の透明導電膜側に、液晶配向剤を、例えばロールコーター法、スピンナー法、印刷法などの方法によって塗布し、次いで塗布面を加熱することにより被膜を形成する。ここに基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラスなどのガラス、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネートなどのプラスチックフィルムなどからなる透明基板を用いることができる。基板の一面に設けられた透明導電膜としては、例えば SnO₂ からなる NES A 膜、In₂O₃-SnO₂ からなる ITO 膜などを用いることができる。これらの透明導電膜のパターニングには、フォト・エッチング法、予めマスクを用いる方法などが用いられる。

【0057】液晶配向剤の塗布に際しては、基板および透明導電膜と塗膜との接着性をさらに良好にするために、基板および透明導電膜上に、予め官能性シラン含有化合物、チタネートなどを塗布することもできる。塗布

の方式は、従来よりフレキシ印刷法が主流であるが、本発明の液晶配向剤においては、フレキシ印刷法はもちろんのことインクジェット印刷法でも塗布が可能である。また塗膜の乾燥温度は、好ましくは80～250℃であり、より好ましくは120～200℃である。形成される被膜の膜厚は、通常0.001～1μm、好ましくは0.005～0.5μmである。

【0058】形成された被膜は、被膜表面を、例えばナイロン、レーヨン、コットンなどの繊維からなる布を巻き付けたロールで一定方向に擦るラビング処理を行うことにより、液晶分子の配向能が被膜に付与されて液晶配向膜となる。なお、ラビング処理の際に発生する微粉体（異物）を除去して被膜表面を清浄な状態とするため、形成された液晶配向膜をイソプロピルアルコールなどで洗浄することが好ましい。また、ラビング処理による方法以外に、被膜表面に偏光紫外線、イオンビーム、電子ビームなどを照射して配向能を付与する方法や、一軸延伸法、ラングミュア・プロジェクト法などで被膜を得る方法などにより、液晶配向膜を形成することもできる。

【0059】また、上記処理により形成された液晶配向膜に、例えば特開平8-234207号公報、特開平7-168187号公報、特開平6-222366号公報あるいは特開平6-281937号公報に示されているような、紫外線、イオンビーム、電子ビームを部分的に照射することによってプレチルト角を変化させるような処理を行う方法、あるいは特開平5-107544号公報に示されているような、上記配向処理された液晶配向膜上にレジスト膜を部分的に形成し、先行の液晶配向方向とは異なる方向に配向処理を行った後、前記レジスト膜を除去して、液晶配向膜の配向能を変化させるような処理を行う方法によって、液晶表示素子の視界特性を改善することが可能である。

【0060】(3)上記のようにして液晶配向膜が形成された基板を2枚作成し、それぞれの液晶配向膜におけるプレチルト角の方向が直交または逆平行となるように、2枚の基板を間隙（セルギャップ）を介して対向させ、2枚の基板の周辺部をシール剤を用いて貼り合わせ、基板の表面およびシール剤により区画されたセルギャップ内に液晶を充填し、充填孔を封止して液晶セルを構成する。そして、液晶セルの外表面、すなわち、液晶セルを構成するそれぞれの基板の他面側に、偏光板を、その偏光方向が当該基板の一面に形成された液晶配向膜の液晶配向方向と一致または直交するように貼り合わせることで、液晶表示素子が得られる。上記シール剤としては、例えば硬化剤およびスペーサーとしての酸化アルミニウム球を含有したエポキシ樹脂などを用いることができる。

【0061】上記液晶としては、例えばネマティック型液晶、スメクティック型液晶を挙げることができる。その中でもネマティック型液晶が好ましく、例えばシッフ

ベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ビスクロオクタン系液晶、キュバン系液晶などが用いられる。また、これらの液晶に、例えばコレステルクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネートなどのコレステリック液晶や商品名「C-15」、「CB-15」（メルク社製）として販売されているようなカイラル剤などを添加して使用することもできる。さらに、p-デシロキシベンジリデン-p-アミノ-2-メチルブチルシナメートなどの強誘電性液晶も使用することができる。

【0062】また、液晶セルの外側に使用される偏光板としては、ポリビニルアルコールを延伸配向させながら、ヨウ素を吸収させたH膜と呼ばれる偏光膜を酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板またはH膜そのものからなる偏光板などを挙げることができる。

【0063】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。以下の実施例および比較例により作製された液晶配向剤の性質、液晶表示素子用途に用いる際の性能評価方法を以下に示す。

【0064】[ブロック共重合体の溶解性] 固形分濃度4重量%のγ-ブチロラクトン溶液として調整した液晶配向剤50gに、その貧溶剤となるブチルセロソルブを沈殿が生成するまで添加し、ブチルセロソルブがどれだけ添加できたかを溶解性の指標とした。添加量が多いほど溶解性は良好である。

【0065】[インクジェット塗布性] 固形分濃度2重量%に調整した配向剤溶液を、JET-CM連続式インクジェットプリンター（紀州技研工業（株）製）の装置を用いて、液晶配向剤をITO基板へ乾燥膜厚が800オングストロームとなる液量を塗布した。次いで180℃で乾燥させ、乾燥膜の凹凸を触針式膜厚計で測定し、最大膜厚と最低膜厚の差を膜厚均一性とし、評価した。また、インクジェット塗布の開始時と、5時間連続塗布時点の膜厚均一性を比較することにより印刷の安定性を評価し、開始時と5時間後の差が50オングストローム以下の場合を良好とした。

【0066】[液晶の配向性] 液晶表示素子に電圧をオン・オフさせた時の液晶セル中の異常ドメインの有無を顕微鏡で観察し、異常ドメインのない場合を「良好」と判断した。

【0067】[液晶表示素子のプレチルト角] 「T. J. Schaffer, et al., J. Appl. Phys., vol. 19, 2013 (1980)」に記載の方法に準拠し、He-Neレーザー光を用いる結晶回転法により測定した。

【0068】[液晶表示素子の電圧保持率] 液晶表示素

子に5Vの電圧を60マイクロ秒の印加時間、500ミリ秒のスパンで印加した後、印加解除から500ミリ秒後の電圧保持率を測定した。測定装置は(株)東陽テクニカ製VHR-1を使用し、60℃で行った。

【0069】[液晶表示素子の残像消去時間] 液晶表示素子に直流電圧20Vを24時間印加した後電圧をOFFとし、目視で残像が消去するまでの時間を測定した。

【0070】合成例1

<工程A>ポリアミック酸プレポリマーの調製

ピロメリット酸二無水物64.14g、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物134.56および4,4'-ジアミノジフェニルメタン198.27gをN-メチル-2-ピロリドン1600gに溶解させ、この溶液を20℃で6時間反応させた。次いで、得られた反応溶液を大過剰のアセトンに注いで反応生成物を沈殿させて反応生成物の沈殿・分離・洗浄・乾燥を行うことにより、対数粘度(η_{ln})1.8dl/gの、分子末端にアミノ基を有するポリアミック酸プレポリマー(A-1)400.3gを得た。

【0071】<工程B>ポリイミドプレポリマーの調製

1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン146.48g、p-フェニレンジアミン46.56gおよび上記式(16)で表される化合物6.96gをN-メチル-2-ピロリドン800gに溶解させ、この溶液を20℃で26時間反応させた。次いで、得られた反応溶液を大過剰のアセトンに注いで反応生成物(ポリアミック酸プレポリマー)を沈殿させた。得られたポリアミック酸プレポリマー120.0gをγ-ブチロラクトン600gに溶解させ、ピリジン44gおよび無水酢酸56gを添加して60℃で2時間脱水閉環させた。次いで、反応生成物の沈殿・分離・洗浄・乾燥を行うことにより、対数粘度(η_{ln})0.76dl/g、イミド化率90%の、分子末端に酸無水物基を有するポリイミドプレポリマー(B-1)97.2gを得た。

【0072】<工程C>ブロック共重合体の製造

工程Aで得られたポリアミック酸プレポリマー(A-1)80gと、工程Bで得られたポリイミドプレポリマー(B-1)20gとをγ-ブチロラクトンに溶解させて固形分濃度4重量%の溶液とした。溶液の粘度は、17mPa・sであった。これを、40℃で24時間反応させて、ブロック共重合体の溶液を得た。反応後の溶液の粘度は20mPa・sであり、得られたブロック共重合体(1)の対数粘度(η_{ln})は1.64dl/gであった。

【0073】合成例2

<工程A>ポリアミック酸プレポリマーの調製

合成例1の工程Aに同様にして、ポリアミック酸プレポリマー(A-1)を得た。

【0074】<工程B>ポリイミドプレポリマーの調製
合成に用いる原料を、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン132.31g、4,4'-ジアミノジフェニルメタン11.92g、p-フェニレンジアミン30.35gおよび上記式(20)で表される化合物25.4gに変更した以外は合成例1の工程Bと同様に反応を行い、対数粘度(η_{ln})0.73dl/g、イミド化率94%の、分子末端に酸無水物基を有するポリイミドプレポリマー(B-2)25.3gを得た。

【0075】<工程C>ブロック共重合体の製造

工程Aで得られたポリアミック酸プレポリマー(A-1)80gと、工程Bで得られたポリイミドプレポリマー(B-2)20gとをγ-ブチロラクトンに溶解させて固形分濃度4重量%の溶液とした。溶液の粘度は、17mPa・sであった。これを、40℃で24時間反応させて、ブロック共重合体の溶液を得た。反応後の溶液の粘度は20mPa・sであり、得られたブロック共重合体(2)の対数粘度(η_{ln})は1.65dl/gであった。

【0076】合成例3

<工程A>ポリアミック酸プレポリマーの調製

合成例1の工程Aに同様にして、ポリアミック酸プレポリマー(A-1)を得た。

【0077】<工程B>ポリイミドプレポリマーの調製

1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン267.16g、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物33.63g、p-フェニレンジアミン72.1g、4,4'-ジアミノジフェニルメタン47.21gおよび上記式(16)で表される化合物24.9gをN-メチル-2-ピロリドン1800gに溶解させ、この溶液を20℃で26時間反応させた。次いで、得られた反応溶液を大過剰のアセトンに注いで反応生成物(ポリアミック酸プレポリマー)を沈殿させた。得られたポリアミック酸プレポリマー30.0gをγ-ブチロラクトン150gに溶解させ、ピリジン11gおよび無水酢酸14gを添加して60℃で2時間脱水閉環させた。次いで、反応生成物の沈殿・分離・洗浄・乾燥を行うことにより、対数粘度(η_{ln})0.66dl/g、イミド化率90%の、分子末端に酸無水物基を有するポリイミドプレポリマー(B-3)29.3gを得た。

【0078】<工程C>ブロック共重合体の製造

工程Aで得られたポリアミック酸プレポリマー(A-1)80gと、工程Bで得られたポリイミドプレポリマー(B-3)20gとをγ-ブチロラクトンに溶解させて固形分濃度4重量%の溶液とした。溶液の粘度は、16mPa・sであった。これを、40℃で24時間反応

させて、ブロック共重合体の溶液を得た。反応後の溶液の粘度は $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、得られたブロック共重合体 (3) の対数粘度 (η_{ln}) は 1.61 dl/g であった。

【0079】合成例4

<工程A>ポリアミック酸プレポリマーの調製

合成例1の工程Aと同様にして、ポリアミック酸プレポリマー (A-1) を得た。

【0080】<工程B>ポリイミドプレポリマーの調製
2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 224.2 g、p-フェニレンジアミン 92.7 g および上記式 (16) で表される化合物 49.78 g を N-メチル-2-ピロリドン 2000 g に溶解させ、この溶液を 60°C で 6 時間反応させた。次いで、得られた反応溶液を大過剰のアセトンに注いで反応生成物 (ポリアミック酸プレポリマー) を沈澱させた。得られたポリアミック酸プレポリマー 30.0 g を N-メチル-2-ピロリドン 200 g に溶解させ、ピリジン 17 g および無水酢酸 11 g を添加して 110°C で 4 時間脱水閉環させた。次いで、反応生成物の沈澱・分離・洗浄・乾燥を行うことにより、対数粘度 (η_{ln}) 0.5 dl/g 、イミド化率 80% の、分子末端に酸無水物基を有するポリイミドプレポリマー (B-4) 28.3 g を得た。

【0081】<工程C>ブロック共重合体の製造

工程Aで得られたポリアミック酸プレポリマー (A-1) 80 g と、工程Bで得られたポリイミドプレポリマー (B-4) 20 g とを γ -ブチロラクトンに溶解させて固形分濃度 4 重量% の溶液とした。溶液の粘度は、 $15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。これを、 40°C で 24 時間反応させて、ブロック共重合体の溶液を得た。反応後の溶液の粘度は $18 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、得られたブロック共重合体 (4) の対数粘度 (η_{ln}) は 1.60 dl/g であった。

【0082】合成例5

<工程A>ポリアミック酸プレポリマーの調製

合成例1の工程Aと同様にして、ポリアミック酸プレポリマー (A-1) を得た。

<工程B>ポリイミドプレポリマーの調製

合成例1の工程Bと同様にして、ポリイミドプレポリマー (B-1) を得た。

【0083】<工程C>ブロック共重合体の製造

工程Aで得られたポリアミック酸プレポリマー (A-1) 60 g と、工程Bで得られたポリイミドプレポリマー (B-1) 40 g とを γ -ブチロラクトンに溶解させて固形分濃度 4 重量% の溶液とした。溶液の粘度は、 $18 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。これを、 40°C で 24 時間反応させて、ブロック共重合体の溶液を得た。反応後の溶液の粘度は $23 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、得られたブロック共重合体 (5) の対数粘度 (η_{ln}) は 1.70 dl/g であった。

【0084】合成例6

<工程A>ポリアミック酸プレポリマーの調製

合成例1の工程Aと同様にして、ポリアミック酸プレポリマー (A-1) を得た。

<工程B>ポリイミドプレポリマーの調製

合成例1の工程Bと同様にして、ポリイミドプレポリマー (B-1) を得た。

【0085】<工程C>ブロック共重合体の製造

工程Aで得られたポリアミック酸プレポリマー (A-1) 30 g と、工程Bで得られたポリイミドプレポリマー (B-1) 70 g とを γ -ブチロラクトンに溶解させて固形分濃度 4 重量% の溶液とした。溶液の粘度は、 $16 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。これを、 40°C で 24 時間反応させて、ブロック共重合体の溶液を得た。反応後の溶液の粘度は $22 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、得られたブロック共重合体 (6) の対数粘度 (η_{ln}) は 1.60 dl/g であった。

【0086】合成例7

<工程A>ポリアミック酸プレポリマーの調製

ピロメリット酸二無水物 51.88 g および 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン 48.12 g を N-メチル-2-ピロリドン 600 g に溶解させ、この溶液を 20°C で 6 時間反応させた。次いで、得られた反応溶液を大過剰のアセトンに注いで反応生成物を沈澱させて反応生成物の沈澱・分離・洗浄・乾燥を行うことにより、対数粘度 (η_{ln}) 1.4 dl/g の、分子末端にアミノ基を有するポリアミック酸プレポリマー (A-2) 95 g を得た。

【0087】<工程B>ポリイミドプレポリマーの調製
合成例1の工程Bと同様にして、ポリイミドプレポリマー (B-1) を得た。

<工程C>ブロック共重合体の製造

工程Aで得られたポリアミック酸プレポリマー (A-2) 80 g と、工程Bで得られたポリイミドプレポリマー (B-1) 20 g とを γ -ブチロラクトンに溶解させて固形分濃度 4 重量% の溶液とした。溶液の粘度は、 $15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。これを、 40°C で 24 時間反応させて、ブロック共重合体の溶液を得た。反応後の溶液の粘度は $18 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、得られたブロック共重合体 (7) の対数粘度 (η_{ln}) は 1.55 dl/g であった。

【0088】合成例8

<工程A>ポリアミック酸プレポリマーの調製

合成例1の工程Aと同様にして、ポリアミック酸プレポリマー (A-1) を得た。

<工程B-1>第1のポリイミドプレポリマーの調製

合成例1の工程Bと同様にして、ポリイミドプレポリマー (B-1) を得た。

<工程B-2>第2のポリイミドプレポリマーの調製

合成例4の工程Bと同様にして、ポリイミドプレポリマ

ー (B-4) を得た。

【0089】<工程C>ブロック共重合体の製造

工程Aで得られたポリアミック酸プレポリマー (A-1) 80 g と、工程B-1で得られたポリイミドプレポリマー (B-1) 15 g と、工程B-2で得られたポリイミドプレポリマー (B-4) 5 g とをγ-ブチロラクトンに溶解させて固形分濃度4重量%の溶液とした。溶液の粘度は、16 mPa・s であった。これを、40℃で24時間反応させて、三元系のブロック共重合体の溶液を得た。反応後の溶液の粘度は19 mPa・s であり、得られたブロック共重合体 (8) の対数粘度 (η_{ln}) は1.70 dl/g であった。

【0090】合成例9

<工程A-1>第1のポリアミック酸プレポリマーの調製

合成例1の工程Aに同様にして、ポリアミック酸プレポリマー (A-1) を得た。

<工程A-2>第2のポリアミック酸プレポリマーの調製

2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 224.17 g ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン 432.5 g をγ-ブチロラクトン 6000 g に溶解させ、この溶液を60℃で6時間反応させた。次いで、得られた反応溶液を大過剰のアセトンに注いで反応生成物を沈澱させて反応生成物の沈殿・分離・洗浄・乾燥を行うことにより、対数粘度 (η_{ln}) 1.5 dl/g の、分子末端にアミノ基を有するポリアミック酸プレポリマー (A-3) 650 g を得た。

【0091】<工程B>ポリイミドプレポリマーの調製
合成例1の工程Bと同様にして、ポリイミドプレポリマー (B-1) を得た。

<工程C>ブロック共重合体の製造

工程A-1で得られたポリアミック酸プレポリマー (A-1) 60 g と、工程A-2で得られたポリアミック酸プレポリマー (A-3) 20 g と、工程Bで得られたポリイミドプレポリマー (B-1) 20 g とをγ-ブチロラクトンに溶解させて固形分濃度4重量%の溶液とした。溶液の粘度は、18 mPa・s であった。これを、40℃で24時間反応させて、三元系のブロック共重合体の溶液を得た。反応後の溶液の粘度は20 mPa・s であり、得られたブロック共重合体 (9) の対数粘度 (η_{ln}) は1.63 dl/g であった。

【0092】合成例10

<工程A>ポリアミック酸プレポリマーの調製

ピロメリット酸二無水物 26.37 g、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 23.71 g および 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 49.92 g を N-メチル-2-ピロリドン 900 g に溶解させ、この溶液を20℃で6時間反応させた。次いで、得られた反応溶液を大過剰のアセトンに注いで反応生成物を沈澱

せて反応生成物の沈殿・分離・洗浄・乾燥を行うことにより、対数粘度 (η_{ln}) 1.6 dl/g の、分子末端にアミノ基を有するポリアミック酸プレポリマー (A-4) 96.3 g を得た。

【0093】<工程B>ポリイミドプレポリマーの調製
1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5- (テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル) -ナフト [1,2-c] フラン-1,3-ジオン 52.778 g、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 6.64 g、p-フェニレンジアミン 12.44 g、4,4'- (p-フェニレンジイソプロピリデン) ジアニリン 23.13 g および上記式 (16) で表される化合物 5.01 g を N-メチル-2-ピロリドン 800 g に溶解させ、この溶液を20℃で26時間反応させた。次いで、得られた反応溶液を大過剰のアセトンに注いで反応生成物 (ポリアミック酸プレポリマー) を沈澱させた。得られたポリアミック酸プレポリマー 100.0 g をγ-ブチロラクトン 900 g に溶解させ、ピリジン 62 g および無水酢酸 141 g を添加して60℃で2時間脱水閉環させた。次いで、反応生成物の沈殿・分離・洗浄・乾燥を行うことにより、対数粘度 (η_{ln}) 0.73 dl/g、イミド化率90%の、分子末端に酸無水物基を有するポリイミドプレポリマー (B-5) 97.2 g を得た。

【0094】<工程C>ブロック共重合体の製造

工程Aで得られたポリアミック酸プレポリマー (A-4) 75 g と、工程Bで得られたポリイミドプレポリマー (B-5) 25 g とをγ-ブチロラクトンに溶解させて固形分濃度4重量%の溶液とした。溶液の粘度は、20 mPa・s であった。これを、30℃で48時間反応させて、ブロック共重合体の溶液を得た。反応後の溶液の粘度は27 mPa・s であり、得られたブロック共重合体 (10) の対数粘度 (η_{ln}) は1.8 dl/g であった。

【0095】合成例11

<工程A>ポリアミック酸プレポリマーの調製

1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 40.72 g および 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 51.28 g を N-メチル-2-ピロリドン 900 g に溶解させ、この溶液を20℃で6時間反応させた。次いで、得られた反応溶液を大過剰のアセトンに注いで反応生成物を沈澱させて反応生成物の沈殿・分離・洗浄・乾燥を行うことにより、対数粘度 (η_{ln}) 1.6 dl/g の、分子末端にアミノ基を有するポリアミック酸プレポリマー (A-5) 93 g を得た。

【0096】<工程B>ポリイミドプレポリマーの調製

1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5- (テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル) -ナフト [1,2-c] フラン-1,3-ジオン 59.19 g、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル

酢酸二無水物 4.69 g、p-フェニレンジアミン 13.44 g、2,2-ビス(4-アミノフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン 10.39 g、4,4'-ジアミノジフェニルメタン 9.04 g および上記式(16)で表される化合物 3.25 g を N-メチル-2-ピロリドン 300 g に溶解させ、この溶液を 20℃ で 26 時間反応させた。次いで、得られた反応溶液を大過剰のアセトンに注いで反応生成物(ポリアミック酸プレポリマー)を沈殿させた。得られたポリアミック酸プレポリマー 100.0 g を γ-ブチロラクトン 900 g に溶解させ、ピリジン 65.2 g および無水酢酸 84.2 g を添加して 60℃ で 2 時間脱水閉環させた。次いで、反応生成物の沈殿・分離・洗浄・乾燥を行うことにより、対数粘度 (η_{ln}) 0.58 dl/g、イミド化率 95% の、分子末端に酸無水物基を有するポリイミドプレポリマー (B-6) 94 g を得た。

【0097】<工程C>ブロック共重合体の製造
工程Aで得られたポリアミック酸プレポリマー (A-5) 75 g と、工程Bで得られたポリイミドプレポリマー (B-6) 2.5 g とを γ-ブチロラクトンに溶解させて固形分濃度 4 重量% の溶液とした。溶液の粘度は、14 mPa・s であった。これを、50℃ で 4 時間反応させて、ブロック共重合体の溶液を得た。反応後の溶液の粘度は 21 mPa・s であり、得られたブロック共重合体 (11) の対数粘度 (η_{ln}) は 1.6 dl/g であった。

【0098】比較合成例 1

1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラン)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン 34.7 g、p-フェニレンジアミン 10.41 g、1-ヘキサデカノキシ-2,4-ジアミノベンゼン 3.84 g および 3-アミノプロピルメチルジエチルシラン 1.05 g を N-メチル-2-ピロリドン 200 g に溶解させ、この溶液を 20℃ で 24 時間反応させた。次いで、得られた反応溶液を大過剰のアセトンに注いで反応生成物を沈殿させた。得られた重合体 50.0 g を γ-ブチロラクトン 450 g に溶解させ、ピリジン 5.0 g および無水酢酸 10.8 g を添加して 50℃ で 3 時間脱水閉環させた。次いで、反応生成物の沈殿・分離・洗浄・乾燥を行うことにより、対数粘度 (η_{ln}) 0.72 dl/g、イミド化率 90% の可溶性ポリイミド重合体 (b) 47 g を得た。

【0099】比較合成例 2

<工程A>ポリアミック酸プレポリマーの調製

合成例 10 の工程 A-2 に同様にして、ポリアミック酸プレポリマー (A-3) を得た。

<工程B>ポリイミドプレポリマーの調製

合成例 1 の工程 B と同様にして、ポリイミドプレポリマー (B-1) を得た。

【0100】<工程C>ブロック共重合体の製造

工程Aで得られたポリアミック酸プレポリマー (A-3) 80 g と、工程Bで得られたポリイミドプレポリマー (B-1) 20 g とを γ-ブチロラクトンに溶解させて固形分濃度 4 重量% の溶液とした。溶液の粘度は、15 mPa・s であった。これを、40℃ で 24 時間反応させて、ブロック共重合体の溶液を得た。反応後の溶液の粘度は 18 mPa・s であり、得られたブロック共重合体 (i) の対数粘度 (η_{ln}) は 1.50 dl/g であった。

【0101】実施例 1

合成例 1 で得られたブロック共重合体 (1) を γ-ブチロラクトンに溶解させて固形分濃度 4 重量% の溶液とし、この溶液を孔径 1 μm のフィルターで濾過し、液晶配向剤を調製した。この液晶配向剤 50 g に沈殿が生じるまでブチルセロソルブを添加したところ、添加できたブチルセロソルブ量は 20 g で、生成したブロック共重合体は溶解性に優れるものであった。

【0102】また、得られた液晶配向剤を固形分濃度 2 重量% に希釈し、インクジェット印刷機にて印刷したところ、最大膜厚と、最低膜厚の差(膜厚均一性)は 70 オングストロームであり、良好であった。次いで、連続インクジェット印刷性をテストしたところ、塗布不良は見られず、印刷開始と終了時の膜厚均一性差(連続印刷性)も 30 オングストロームと非常に安定していた。

【0103】液晶配向剤を、液晶配向膜塗布用印刷機を用いてITO膜からなる透明電極付きガラス基板の透明電極面に塗布し、180℃ のホットプレート上で 10 分間乾燥し、乾燥平均膜厚 600 オングストロームの被膜を形成した。この被膜にレーヨン製の布を巻き付けたロールを有するラビングマシンにより、ロールの回転数 400 rpm、ステージの移動速度 3 cm/秒、毛足押し込み長さ 0.4 mm でラビング処理を行った。上記配向膜塗布基板を、イソプロピルアルコール中に 1 分間浸漬した後、双方の基板を 100℃ のホットプレート上で 5 分間乾燥した。

【0104】次に、一対の配向処理された液晶挟持基板の液晶配向膜を有するそれぞれの外縁に、直径 5.5 μm の酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷塗布した後、一対の液晶挟持基板を液晶配向膜面が相対するように、しかもラビング方向が直行するように重ね合わせて圧着し、接着剤を硬化させた。次いで、液晶注入口より一対の基板間に、ネマティック型液晶(メルク社製、MLC-5081)を充填した後、アクリル系光硬化接着剤で液晶注入口を封止し、基板の外側の両面に偏光板を、偏光板の偏光方向がそれぞれの基板の液晶配向膜のラビング方向と一致するように張り合わせ、液晶表示素子を作製した。

【0105】得られた液晶表示素子の液晶の配向性、プレチルト角、電圧保持率および残像消去について評価を

10

20

30

40

50

行ったところ、液晶の配向性は良好で、残像消去時間は1分と小さい値であり、液晶配向膜としての要求特性を満たしていた。これらの結果を表1、表2に示す。

【0106】実施例2～12、比較例1～4

表1に示す処方に従い、合成例2～11および比較合成例1～2で得られた重合体、添加剤を用いた液晶配向剤を調整し、実施例4において液晶をMLC-2012に*

*変更した以外は、実施例1と同様に配向処理を行い、実施例1と同様にして液晶表示素子を作製した。得られた液晶表示素子の各々について、液晶の配向性、残像消去時間などについて評価した。結果を表1、表2に示す。

【0107】

【表1】

	ブロック共重合体					ブロック化時の 粘度変化		溶解性	インクジェット印刷性	
	種類	ポリマ酸 A-1	ポリマド B-1	ブロック化 反応条件	添加剤	反応前 (mPa/s)	反応後 (mPa/s)		膜厚均一性 (A)	連続印刷性 (A)
実施例1	(1)	A-1 (80g)	B-1 (20g)	40℃、24hr	N,N,N',N'-ジフェニルジメチルジエーテル(0.2g)	17	20	30	50	30
実施例2	(2)	A-1 (80g)	B-2 (20g)	40℃、24hr	なし	17	20	35	40	30
実施例3	(3)	A-1 (80g)	B-3 (20g)	40℃、24hr	なし	16	20	35	40	20
実施例4	(4)	A-1 (80g)	B-4 (20g)	40℃、24hr	なし	15	18	25	60	80
実施例5	(5)	A-1 (50g)	B-1 (40g)	40℃、24hr	なし	18	23	20	70	90
実施例6	(6)	A-1 (30g)	B-1 (70g)	40℃、24hr	なし	16	22	10	90	200
実施例7	(1)	A-1 (80g)	B-1 (20g)	40℃、24hr	3-フェニルプロピルジメチルジエーテル(0.1g)	17	18	30	30	20
実施例8	(7)	A-2 (80g)	B-1 (20g)	40℃、24hr	なし	15	18	30	40	20
実施例9	(8)	A-1 (80g)	B-1(15g) B-3(5g)	40℃、24hr	なし	16	19	25	60	40
実施例10	(9)	A-1(60g) A-3(20g)	B-1 (20g)	40℃、24hr	なし	18	20	30	40	30
実施例11	(10)	A-4 (75g)	B-5 (25g)	30℃、48hr	N,N,N',N'-ジフェニルジメチルジエーテル(0.2g)	20	27	20	50	50
実施例12	(11)	A-5 (75g)	B-6 (25g)	50℃、4hr	N,N,N',N'-ジフェニルジメチルジエーテル(0.2g)	14	21	24	40	30
比較例1	-	-	B-1 (100g)	ブロック化 せず	なし	10	-	10	100	1hr印刷後 塗布できず※
比較例2	-	A-1 (80g)	b (20g)	ブロック化 せず	なし	17	-	25	60	印刷面に斑状 のあり
比較例3	-	A-1 (100g)	-	ブロック化 せず	なし	30	-	50	30	50
比較例4	(i)	A-3 (80g)	B-1 (20g)	40℃、24hr	なし	15	18	30	40	20

※ 1時間印刷後に塗布ノズル部分が目詰まりを起こした。

【0108】

* * 【表2】

	プレチルト 角 (°)	電圧保持率 (%)	残像消去時 間 (分)
実施例 1	5	98	1
実施例 2	4	97	1
実施例 3	5	98	1.5
実施例 4	8.8	98	2
実施例 5	7	98	4
実施例 6	7	98	6
実施例 7	6	97	2
実施例 8	4	97	7
実施例 9	8	98	2
実施例 10	5	98	10
実施例 11	5	99	0.5
実施例 12	5	99	0.3
比較例 1	3	99	15
比較例 2	5	99	1
比較例 3	1	85	5
比較例 4	8	99	13

【0109】

【発明の効果】実施例 1～12 と比較例 1～4 より、以下の効果が認められる。すなわち、ポリアミク酸、ポリイミドを単体で用いるまたは、単に混合した液晶配向剤は、インクジェット印刷時の塗布不良、印刷品位不良、液晶表示素子としての性能などの問題があるが、本発明のブロック共重合体によれば、インクジェット印刷性、液晶表示素子としての諸特性いずれも、高いレベルで満足させることが出来る。従って、本発明によれば、液晶パネルの歩留まり改善、コストダウンに有望なインクジェット印刷に対応し、かつ、液晶表示素子に要求されるプレチルト角、電圧保持率、残像特性を高いレベルで満足できることから、TN 型および STN 型液晶表示※30

※素子に好適に使用できる以外に、使用する液晶を選択することにより、SH (Super Homeotropic) 型、IPS (In-Plane Switching) 型、強誘電性および反強誘電性の液晶表示素子などにも好適に使用することができる。またとりわけ、実施例 12 で用いたブロック共重合体 (11) は、透明性も優れることから反射型 LCD や、プロジェクター用途に好適である。さらに、本発明方法により調製した液晶配向膜を有する液晶表示素子は、種々の装置に有効に使用でき、例えば卓上計算機、腕時計、置時計、係数表示板、ワードプロセッサ、パーソナルコンピューター、液晶テレビなどの表示装置に用いられる。

フロントページの続き

F ターム (参考) 2H090 HB08Y HC06 KA04 KA05
MA10 MB01
4J002 CD012 CD132 CM041 EX076
GP00